

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 41 308.1

Anmeldetag: 8. September 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen
aus Alkoholen

IPC: C 07 C 17/16

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Remus

Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen aus Alkoholen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen durch Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoff in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit.

- 10 In der Literatur sind bereits eine Vielzahl von Verfahren zur Halogenierung von Alkoholen mit Halogenwasserstoffen beschrieben. In diesen Verfahren wird die Reaktion in Gegenwart einer wässrigen Base (zumeist Alkylamine oder Pyridinderivate sowie deren Salze) durchgeführt, wobei die Base als Katalysator fungiert.

- 15 EP-A 0 428 166 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen mit 1 bis 4 Kohlenwasserstoffatomen in Gegenwart von Aminhydrohalogenid. Als dem Hydrohalogenid zugrundeliegende Amine werden beispielsweise Aniline, Pyridine, Chinoline, Phenylendiamine, α - und β -Naphthylamine oder Imidazole verwendet. Die Aminhydrohalogenide werden als wässrige Lösung eingesetzt, wobei ein 1,9 bis 11,9-fach molarer Überschuss an Wasser gegenüber dem Amin(hydrochlorid) eingesetzt wird.

- 20 EP-A 0 789 013 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylchloriden mit 6 bis 16 C-Atomen durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Chlorwasserstoff in Gegenwart einer nicht näher spezifizierten wässrigen Alkylpyridinhydrochlorid-Lösung, wobei die Reaktion bei einer Temperatur unterhalb der Siedetemperatur des Alkylchlorids durchgeführt und das gebildete Alkylchlorid mit Hilfe von zusätzlich eingespeister konzentrierter Salzsäure über Kopf abdestilliert wird.

- 30 Ein Verfahren zur Herstellung von tertiären Alkylchloriden aus den entsprechenden Alkoholen wird in US 3,852,368 beschrieben. Die Reaktion wird in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Heptan oder Benzol sowie der wässrigen Lösung eines Amins durchgeführt. Als Amine werden Tributylamin, Triethylamin, n-Butylamin oder Pyridin verwendet und Wasser mindestens in einem 1,4fach molaren Überschuss gegenüber dem Amin eingesetzt.

- 35 DE-A 199 26 165 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dichlorpropan durch Umsetzung von Bis(3-hydroxypropyl)ether mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von tertiären basischen Stickstoffverbindungen oder anderen tertiären aliphatischen Basen als Katalysatoren. Geeignete tertiäre basische Stickstoffverbindungen sind Pyridin, Alkylpyridin, Chinolin oder Trialkylamin, wobei die tertiären basischen Stickstoffverbindungen in einem Gemisch mit Wasser vorliegen und das Verhältnis Base zu Wasser 0,87 bis 1,18 : 1 (Mol) beträgt.

40

DE-A 214 98 22 betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von in 1,4- oder 1,5-Stellung chlorierten Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung eines flüssigen Reaktionsgemisches aus 1,4- oder 1,5-Diolen und/oder entsprechenden cyclischen Ethern und Chlorwasserstoff. Die Reaktion wird in Gegenwart eines Katalysators (Tributylaminhydrochlorid oder N,N-Dimethylaminhydrochlorid) sowie von Wasser durchgeführt, wobei die Menge an eingesetztem Wasser 31 Mol%, bezogen auf die Menge an Katalysator, nicht unterschreitet.

10 R.X. Ren et al., Organic Letters, Band 3 (2001), 3727 - 3728 beschreibt die Umsetzung von Alkoholen in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten (1-n-Butyl-3-methylimidazoliumhalogenide) sowie von Brönsted-Säuren bei Raumtemperatur. Für die in wässriger Form eingesetzten Brönsted-Säure HCl wird berichtet, dass über einen Zeitraum von > 48 Stunden keine Reaktion mit n-Butylalkohol in Gegenwart der ionischen Flüssigkeit (als Chlorid) eintritt.

Weiterhin werden in der Literatur auch Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen beschrieben, wobei der entsprechende Alkohol mit Halogenwasserstoff ohne Zugabe von zusätzlichem Wasser umgesetzt wird.

20

JP-A 2002179600 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem 3-Chlor-1-propanol aus 1,3-Propandiol und gasförmigem Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators. Als Katalysatoren werden insbesondere Zeolithe verwendet, es können jedoch auch quaternäre Ammoniumsalze wie Tetrabutylammonium- und Benzyltrimethylammoniumchlorid, Ammoniumsalze mit Octyl- oder Octadecylresten sowie Phosphoniumsalze eingesetzt werden. Um die Reaktion selektiv durchführen zu können, darf die Temperatur von 100 °C nicht überschritten werden.

30

JP-A 2001288127 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylchloriden aus Alkohol und gasförmigem Chlorwasserstoff in Gegenwart von C₆₋₂₀-Alkyl-dimethylaminen als Katalysator. Die Reaktion wird bei 130 °C durchgeführt, der Gehalt an Katalysator beträgt 20 Mol% bezogen auf die Menge an verwendetem Alkohol.

35

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Halogenalkanen, das gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren verbessert ist. Verbesserungen sollen hinsichtlich der Raum/Zeit-Ausbeute, der Ausbeute beziehungsweise Reinheit des Produkts und/oder des Umsatzes erzielt werden. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, in dem die Halogenierung von Alkohol mit Halogenwasserstoff derart erfolgt, dass die Reaktion des Alkohols mit dem Halogenwasserstoff in Gegenwart einer

40

ionischen Flüssigkeit bei einer Temperatur von über 100 °C durchgeführt wird und zumindest zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns der Wassergehalt maximal 25 Mol% bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit beträgt.

- 5 Gegenüber Verfahren, die auf wässrigen Lösungen von ionischen Flüssigkeiten beziehungsweise den ionischen Flüssigkeiten entsprechenden Basen beruhen, hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, dass dadurch eine Verbesserung der Raum/Zeit-Ausbeute, also eine beschleunigte Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoffen, erzielt werden kann. Auch gegenüber den bereits bekannten Verfahren, die ohne Zugabe von zusätzlichem Wasser durchgeführt werden, weist das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile auf. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten anstelle der entsprechenden Basen hat den Vorteil, dass das Produkt (Halogenalkan) in größerer Reinheit hergestellt werden kann, eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkt zudem einen deutlich verbesserten Umsatz.

- 15 Durch die Optimierung des Verfahrens zur Herstellung von Halogenalkanen, d.h. die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten bei erhöhter Reaktionstemperatur und - zumindest anfänglicher - Wasserfreiheit beziehungsweise weitgehender Wasserfreiheit kann somit eine deutliche Verkürzung der Reaktionszeit der Alkohole mit Halogenwasserstoff, ein erhöhter Umsatz sowie die verbesserte Produktionsreinheit erzielt werden, was eine Kostenminimierung, insbesondere hinsichtlich größerer beziehungsweise großtechnischer Ansätze zur Folge hat.

- 25 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt sich bei den Ausführungsformen, bei denen das bei der Reaktion freiwerdende Wasser kontinuierlich aus dem System entfernt wird, darin, dass Halogenwasserstoffe – insbesondere HCl – in wasserarmen Systemen weniger korrosiv ist, so dass die Apparatur, besonders der Reaktionskessel, geschont wird. Dadurch lassen sich der Aufwand und die Kosten für Wartung und Reparatur der Anlagen reduzieren.

- 30 Unter ionischen Flüssigkeiten, die auch flüssige Salze genannt werden, versteht man allgemein Salzschnmelzen, deren Schmelzpunkt gewöhnlich unter 100 °C liegt (Ionic Liquids in Synthesis von P. Wasserscheid und T. Welton (Herausgeber), 2003, S. 41-43, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (Deutschland)). Dabei ist festzuhalten, dass die Festsetzung des Schmelzpunktes auf 100 °C einen willkürlichen Grenzwert darstellt, da auch Verbindungen bekannt sind, die einen höheren Schmelzpunkt als 100°C aufweisen und trotzdem als ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden können.

- 40 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als ionische Flüssigkeiten solche Verbindungen verstanden, die mindestens eine positive und mindestens eine negative La-

4

ung aufweisen, insgesamt jedoch ladungsneutral sind, und einen Schmelzpunkt unter 200 °C aufweisen, bevorzugt unter 150 °C, besonders bevorzugt unter 100 °C.

5 Die ionischen Flüssigkeiten können auch mehrere positive oder negative Ladungen aufweisen, beispielsweise 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 4, besonders bevorzugt 1 bis 3, ganz besonders bevorzugt 1 bis 2, insbesondere jedoch je eine positive und negative Ladung.

10 Die Ladungen können sich an verschiedenen lokalisierten oder delokalisierten Bereichen innerhalb eines Moleküls befinden, also betainartig, oder auf je ein getrenntes Anion und Kation verteilt sein. Bevorzugt sind solche ionischen Flüssigkeiten, die aus mindestens einem Kation und mindestens einem Anion aufgebaut sind. Kation und Anion können, wie oben ausgeführt, ein oder mehrfach, bevorzugt einfach geladen sein. Als Anion und als Kation einer ionischen Flüssigkeit sind prinzipiell alle Anionen beziehungsweise Kationen denkbar.

Selbstverständlich sind auch Gemische verschiedener ionischer Flüssigkeiten oder Gemische von ionischen Flüssigkeiten mit Metallsalzen wie AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 oder CoCl_3 denkbar.

20

Bevorzugte ionische Flüssigkeiten sind solche, die ein Molgewicht unter 1000 g/mol aufweisen, besonders bevorzugt unter 350 g/mol.

25

Bevorzugte ionische Flüssigkeiten weisen je eines der nachfolgend aufgeführten Anionen und Kationen auf. Dabei sind sämtliche Kombinationen von Anionen und Kationen mit umfasst, auch solche, bei denen Anion und Kation von unterschiedlicher Gewichtung sind, bspw. die Kombination eines noch mehr bevorzugten Kations mit einem mehr bevorzugten Anion.

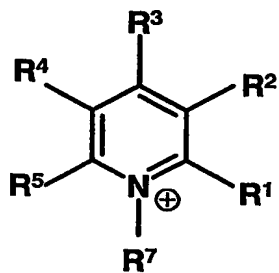
30

Als Kationen sind prinzipiell alle Kationen denkbar.

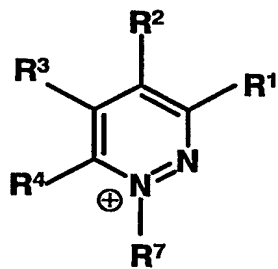
Es sind solche Kationen bevorzugt, die ausgewählt sind aus den Verbindungen der Formeln (Ia) bis (Iw),

35

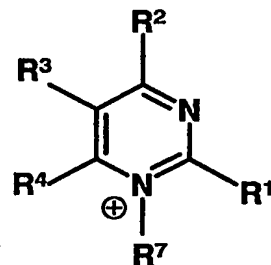
5



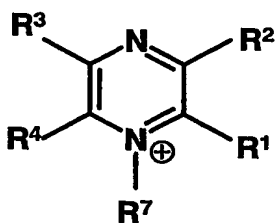
(a)



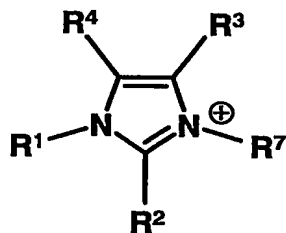
(b)



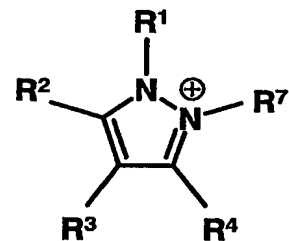
(c)



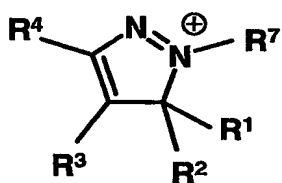
(d)



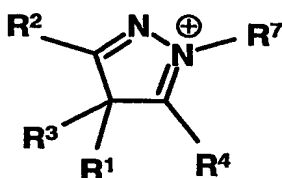
(e)



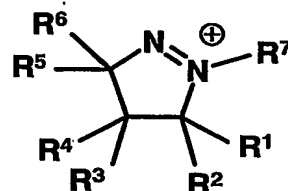
(f)



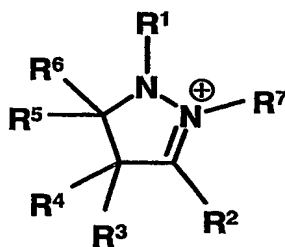
(g)



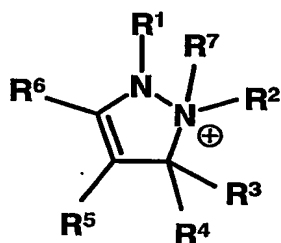
(h)



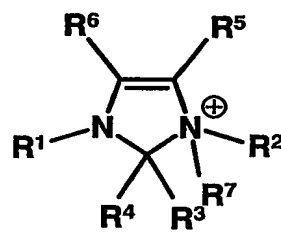
(i)



(j)

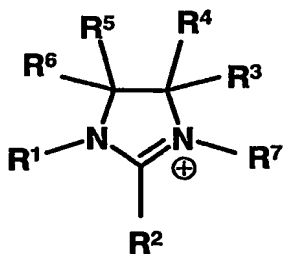


(k)

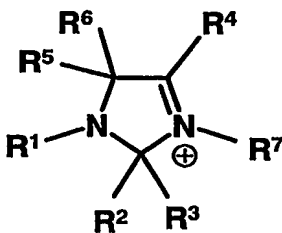


(l)

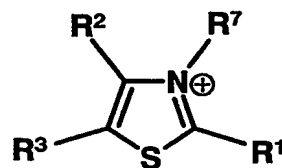
6



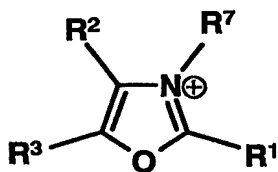
(m)



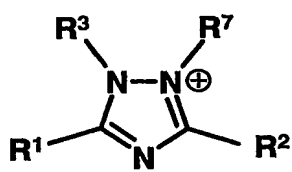
(n)



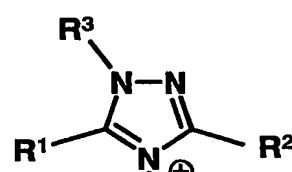
(o)



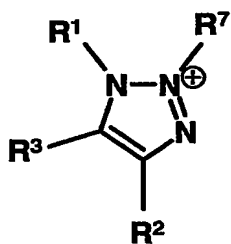
(p)



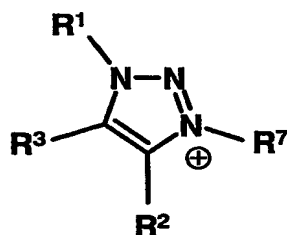
(q)



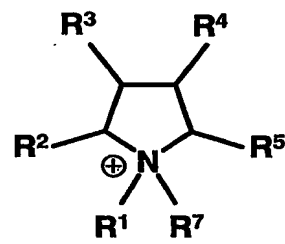
(r)



(s)

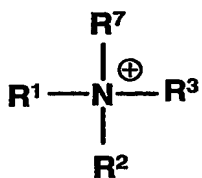


(t)

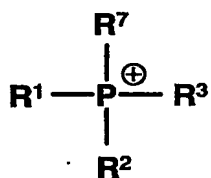


(u)

5



(v)



(w)

10 sowie Oligo- bzw. Polymere, die diese Strukturen enthalten,
worin

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $C_2 - C_{18}$ -Alkyl, $C_6 - C_{12}$ -Aryl, $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiert sein können. Die genannten Reste können unabhängig voneinander gegebenenfalls einen oder mehrere dieser Substituenten aufweisen.

R^7 kann darüberhinaus $C_1 - C_{18}$ -Alkyl (Alkylcarbonyl), $C_1 - C_{18}$ -Alkyloxy (Alkyloxy) oder $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl (Cycloalkylcarbonyl) oder $C_6 - C_{12}$ -Aryl (Arylcarbonyl) bedeuten, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiert sein können. Die genannten Reste können unabhängig voneinander gegebenenfalls einen oder mehrere dieser Substituenten aufweisen.

Sofern einer oder mehrere der Reste $R^1 - R^7$ ein Alkylfragment aufweisen, ist dieses jeweils bevorzugt ein $C_1 - C_8$ -Alkylfragment, das sowohl unsubstituiert sein kann als auch einen oder mehrere der vorstehenden Substituenten aufweisen kann. Hierbei können die Reste $R^1 - R^7$ gleiche oder unterschiedliche Alkylfragmente, insbesondere gleiche oder unterschiedliche $C_1 - C_8$ -Alkylfragmente, aufweisen.

Sofern die vorstehend aufgeführten Kationen (a) bis (w) über ein oder mehrere (weitere) freie Elektronenpaare verfügen, beispielsweise im Heterocyclus und/oder den Resten $R^1 - R^7$, so sind auch diejenigen Formen dieser Kationen in der vorliegenden Erfindung mit umfasst, bei denen beispielsweise durch Einleiten von Halogenwasserstoff ein oder mehrere dieser freien Elektronenpaare der Kationen gegebenenfalls zusätzlich protoniert sind.

Darin bedeuten

Alkyl: gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiertes $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl,

8

2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Di-ethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und,

gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $C_2 - C_{18}$ -Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl, 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl oder 2-Phenyl-thioethyl.

Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1- C_1 - C_4 -Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

Weiterhin befindet sich zwischen zwei Heteroatomen (S, N, O) in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

5 Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

Weiterhin bedeuten

10 funktionelle Gruppe: Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Amino, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C₁-C₄-Alkyloxy,

15 Aryl: gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiertes C₆ – C₁₂-Aryl, beispielsweise Phenyl, Toly, Xyl, α-Naphthyl, β-Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methyl-naphthyl, Isopropyl-naphthyl, Chlor-naphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Diethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxyethylphenyl,

25 Cycloalkyl: gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiertes C₅ – C₁₂-Cycloalkyl, beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B. Norbornyl oder Norbornenyl,

30 Heterocyclus: ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclus, beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl, gegebenenfalls kann der Heterocyclus durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder weitere Heterocyclen substituiert sein, und

40 C₁ bis C₄-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

C₁ – C₁₈-Alkyloyl (Alkylcarbonyl) kann beispielsweise sein Acetyl, Propionyl, n-Butyloyl, sec-Butyloyl, tert.-Butyloyl, 2-Etylhexylcarbonyl, Decanoyl, Dodecanoyl, Chloracetyl, Trichloracetyl oder Trifluoracetyl.

5

C₁ – C₁₈- Alkyloxycarbonyl kann beispielsweise sein Methyloxycarbonyl, Ethyloxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, Isopropyloxycarbonyl, n-Butyloxycarbonyl, sec-Butyloxycarbonyl, tert.-Butyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, 2-Etylhexyloxycarbonyl oder Benzyloxycarbonyl.

10

C₅ – C₁₂-Cycloalkylcarbonyl kann beispielsweise sein Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl oder Cyclododecylcarbonyl.

5

C₆ – C₁₂-Aryloyl (Arylcarbonyl) kann beispielsweise sein Benzoyl, Toluyl, Xyloyl, α-Naphthoyl, β-Naphthoyl, Chlorbenzoyl, Dichlorbenzoyl, Trichlorbenzoyl oder Trimethylbenzoyl.

Im Falle von Alkyloxy- (Alkoxy-) und Aryloxy-Substituenten weisen deren Alkyl- beziehungsweise Aryl-Fragmente die vorstehenden Definitionen für Alkyl beziehungsweise Aryl auf.

20

Bevorzugt sind R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Dimethylamino, Diethylamino oder Chlor.

25

Bevorzugt ist R⁷ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Acetyl, Propionyl, t-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder n-Butoxycarbonyl.

30

Mehr bevorzugte Pyridiniumionen (Ia) sind solche, bei denen mindestens einer der Reste R¹ bis R⁵ Methyl, Ethyl oder Chlor ist, R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff sind, oder R³ Dimethylamino, R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff sind oder R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff sind oder R² Carboxy oder Carboxamid, R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff oder R¹ und R² oder R² und R³ 1,4-Buta-1,3-dienylen, R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff sind.

35

Mehr bevorzugte Pyridaziniumionen (Ib) sind solche, bei denen einer der Reste R¹ bis R⁴ Methyl oder Ethyl, R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle ande-

40

ren Wasserstoff oder R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl, und alle anderen Wasserstoff sind.

- 5 Mehr bevorzugte Pyrimidiniumionen (Ic) sind solche, bei denen R² bis R⁴ Wasserstoff oder Methyl, R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl ist, oder R² und R⁴ Methyl, R³ Wasserstoff und R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ist.

- 10 Mehr bevorzugte Pyraziniumionen (Id) sind solche, bei denen
R¹ bis R⁴ alle Methyl und
R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl oder R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und alle anderen Wasserstoff sind.

- 5 Mehr bevorzugte Imidazoliumionen (Ie) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

- 20 R¹ ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, 2-Hydroxyethyl oder 2-Cyanoethyl,
R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl und
R² bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten.

- 25 Mehr bevorzugte 1H-Pyrazoliumionen (If) sind solche, bei denen unabhängig voneinander
R¹ unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
R², R³ und R⁴ unter Wasserstoff oder Methyl und
R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ausgewählt sind.

- 30 Mehr bevorzugte 3H-Pyrazoliumionen (Ig) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

- 35 R¹ unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
R², R³ und R⁴ unter Wasserstoff oder Methyl und
R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ausgewählt sind.

- 40 Mehr bevorzugte 4H-Pyrazoliumionen (Ih) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

- 40 R¹ bis R⁴ unter Wasserstoff oder Methyl und

12

R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ausgewählt sind.

Mehr bevorzugte 1-Pyrazoliniumionen (Ii) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

5

R¹ bis R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl und
R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ausgewählt sind.

Mehr bevorzugte 2-Pyrazoliniumionen (Ij) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

10

R¹ unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,
R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und
R² bis R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

15

Mehr bevorzugte 3-Pyrazoliniumionen (Ik) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

20

R¹ oder R² unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,
R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und
R³ bis R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

25 Mehr bevorzugte Imidazoliniumionen (Il) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

R¹ oder R² unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl oder Phenyl,
R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und
R³ oder R⁴ unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und
R⁵ oder R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

30

Mehr bevorzugte Imidazoliniumionen (Im) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

35

R¹ oder R² unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und
R³ bis R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

40

13

Mehr bevorzugte Imidazoliniumionen (In) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

- 5 R¹, R² oder R³ unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
R⁷ Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und
R⁴ bis R⁶ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

- 10 Mehr bevorzugte Thiazoliumionen (Io) oder Oxazoliumionen (Ip) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

15 R¹ unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,
R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und
R² oder R³ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind.

Mehr bevorzugte 1,2,4-Triazoliumionen (Iq) und (Ir) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

- 20 R¹ oder R² unter Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl,
R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und
R³ unter Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ausgewählt sind.

- 25 Mehr bevorzugte 1,2,3-Triazoliumionen (Is) und (It) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

- 30 R¹ unter Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und
R² oder R³ unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt sind oder
R² und R³ 1,4-Buta-1,3-dienylen und alle anderen Wasserstoff sind.

- 35 Mehr bevorzugte Pyrrolidiniumionen (Iu) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

R¹ und R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl ausgewählt sind und
R², R³, R⁴ und R⁵ Wasserstoff bedeuten.

40

B03/0583

14

Mehr bevorzugte Ammoniumionen (Iv) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

- 5 R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und
R¹, R², und R³ unter Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, 2-Hydroxyethyl, Benzyl
oder Phenyl ausgewählt sind.

Mehr bevorzugte Phosphoniumionen (Iw) sind solche, bei denen unabhängig voneinander

10

- R⁷ unter Wasserstoff, Acetyl, Methyl, Ethyl oder n-Butyl und
R¹, R², und R³ unter Phenyl, Phenoxy, Ethoxy und n-Butoxy ausgewählt sind.

- 15 Von den zuvor genannten mehr bevorzugten Kationen (Ia - Iw) sind die jeweiligen Ammonium- (Iv), Phosphonium- (Iw), Pyridinium- (Ia) und Imidazoliumionen (Ie) noch mehr bevorzugt, insbesondere die jeweiligen Pyridinium- (Ia) und Imidazoliumionen (Ie).

- 20 Besonders bevorzugt sind als Kationen 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-Propylimidazolium, 1-Butylimidazolium, 2-Ethylpyridinium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-n-Butyl-3-ethylimidazolium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1-Methyl-2-ethyl-6-methylpyridinium, N-Methylpyridinium, 1-Butyl-2-methylpyridinium, 1-Butyl-2-ethylpyridinium, 1-Butyl-2-ethyl-6-methylpyridinium, N-Butylpyridinium, 1-Butyl-4-methylpyridinium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-n-Butyl-3-methylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium, 3,4-Dimethylimidazolium, 2-Ethyl-3,4-dimethylimidazolium, 3-Methyl-2-ethylimidazolium, 3-Butyl-1-methylimidazolium, 3-Butyl-1-ethylimidazolium, 3-Butyl-1,2-dimethylimidazolium, 1,3-Di-n-Butylimidazolium, 3-Butyl-1,4,5-trimethylimidazolium, 3-Butyl-1,4-dimethylimidazolium, 3-Butyl-2-methylimidazolium, 1,3-Dibutyl-2-methylimidazolium, 3-Butyl-4-methylimidazolium, 3-Butyl-2-ethyl-4-methylimidazolium, 3-Butyl-2-ethylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium und 1-Decyl-3-methylimidazolium.

- 35 Ganz besonders bevorzugt als Kationen sind 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-Propylimidazolium, 1-Butylimidazolium, 2-Ethylpyridinium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-Butyl-4-methylpyridinium, 1-n-Butyl-3-methylimidazolium und 1-n-Butyl-3-ethylimidazolium.

15

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist Di-n-butyl-n-pentylammonium ganz besonders bevorzugt.

Als Anionen sind prinzipiell alle Anionen denkbar.

5

Bevorzugt als Anionen sind Halogenide, (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), Alkylcarboxylat ($\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl-CO}_2^-$), Tosylat ($\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$), Sulfonat ($\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl-SO}_3^-$), Dialkylphosphat ($\text{Di(C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl)-PO}_4^-$), Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$), Trifluoracetat (CF_3COO^-), Triflat (CF_3SO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}), Hydrogensulfat (HSO_4^-), Methylsulfat ($\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$), Ethylsulfat ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$), Sulfit (SO_3^{2-}), Hydrogensulfit (HSO_3^-), Chloro-aluminate (AlCl_4^-) (Al_2Cl_7^-), ($\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$), Bromoaluminate (AlBr_4^-), Nitrit (NO_2^-), Nitrat (NO_3^-), Kupferchlorid (CuCl_2), Phosphat (PO_4^{3-}), Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-}), Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^-), Carbonat (CO_3^{2-}) und Hydrogencarbonat (HCO_3^-).

10

15

Mehr bevorzugt als Anionen sind Halogenide, Acetat, Methansulfonat, Tosylat, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Dialkylphosphat und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid.

20

Besonders bevorzugt als Anionen sind Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat und Diethylphosphat.

Besonders bevorzugte ionische Flüssigkeiten sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

25

1-Methylimidazoliumchlorid, 1-Methylimidazoliumbromid, 1-Methylimidazoliumfluorid, 1-Methylimidazoliumiodid, 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Methylimidazoliumsulfat, 1-Methylimidazoliummethansulfonat, 1-Methylimidazoliumtosylat, 1-Methylimidazoliumdiethylphosphat, 1-Ethylimidazoliumchlorid, 1-Ethylimidazoliumbromid, 1-Ethylimidazoliumfluorid, 1-Ethylimidazoliumiodid, 1-Ethylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Ethylimidazoliumsulfat, 1-Ethylimidazoliummethansulfat, 1-Ethylimidazoliumtosylat, 1-Ethylimidazoliumdiethylphosphat, 1-Propylimidazoliumchlorid, 1-Propylimidazoliumbromid, 1-Propylimidazoliumfluorid, 1-Propylimidazoliumiodid, 1-Propylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Propylimidazoliumsulfat, 1-Propylimidazoliummethansulfat, 1-Propylimidazoliumtosylat, 1-Propylimidazoliumdiethylphosphat,

30

35

1-Butylimidazoliumchlorid, 1-Butylimidazoliumbromid, 1-Butylimidazoliumfluorid, 1-Butylimidazoliumiodid, 1-Butylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Butylimidazoliumsulfat, 1-Butylimidazoliummethansulfonat, 1-Butylimidazoliumtosylat, 1-Butylimidazoliumdiethylphosphat, 2-Ethylpyridiniumchlorid, 2-Ethylpyridiniumbromid, 2-Ethylpyridiniumiodid, 2-Ethylpyridiniumhydrogensulfat, 2-Ethylpyridiniumsulfat, 2-Ethylpyridiniummethansulfonat, 2-Ethylpyridiniumtosylat, 2-

40

16

Ethylpyridiniumdiethylphosphat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumfluorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethansulfonat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdiethylphosphat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumbromid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumfluorid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumiodid, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfonat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumsulfat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliummethansulfonat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumtosylat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumdiethylphosphat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumchlorid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumbromid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumfluorid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumiodid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumhydrogensulfat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumsulfat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliummethansulfonat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumtosylat und 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumdiethylphosphat.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die besonders bevorzugte ionische Flüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Di-n-butyl-n-pentylammoniumchlorid, Di-n-butyl-n-pentylammoniumbromid, Di-n-butyl-n-pentylammoniumfluorid, Di-n-butyl-n-pentylammoniumiodid, Di-n-butyl-n-pentylammoniumhydrogensulfat, Di-n-butyl-n-pentylammoniumsulfat, Di-n-butyl-n-pentylammoniummethansulfonat, Di-n-butyl-n-pentylammoniumtosylat und Di-n-butyl-n-pentylammoniumdiethylphosphat.

Ganz besonders bevorzugte ionische Flüssigkeiten sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

1-Methylimidazoliumchlorid, 1-Methylimidazoliumbromid, 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat, 2-Ethylpyridiniumchlorid, 2-Ethylpyridiniumbromid, 2-Ethylpyridiniumhydrogensulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können prinzipiell alle Alkohole verwendet werden, auch solche, die über zwei oder mehr OH-Gruppen verfügen. Gegebenenfalls können die Alkohole auch einfach oder mehrfach substituiert sein.

Bevorzugte Alkohole sind: lineare, verzweigte oder cyclische C₁-C₂₀-Alkohole. Beispielsweise sind aufgeführt: sec-Butanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, Isononanol, Cyclohexanol, Cyclopentanol, Glykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin,

Trimethylolethan, 1,2-Propandiol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol, Allylalkohol, Propargylalkohol, Diethylenglykol und Triethylenglykol.

5 Besonders bevorzugte Alkohole sind: 1,6-Hexandiol, 1,5 Pentandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Glykol, Allylalkohol und Propargylalkohol.

10 Die Halogenierung im erfindungsgemäßen Verfahren wird mit Halogenwasserstoff durchgeführt, der ausschließlich gasförmig eingesetzt wird. Als Halogenwasserstoff eignet sich Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Iodwasserstoff, bevorzugt Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, besonders bevorzugt Chlorwasserstoff.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird gewöhnlich so durchgeführt, dass einer der vorgenannten Alkohole mit einem der vorgenannten Halogenwasserstoffe reagiert. Gegebenfalls können aber auch Gemische von Alkoholen und/oder Halogenwasserstoffen eingesetzt werden.

20 Bei der Reaktion des Alkohols mit Halogenwasserstoff können im Fall von Alkoholen, die mehr als eine OH-Gruppe pro Molekül aufweisen, entweder sämtliche OH-Gruppen durch ein Halogen ersetzt werden oder die Reaktion läuft derart ab, dass nur ein Teil der OH-Gruppen des entsprechenden Alkohols (pro Molekül) - beispielsweise bei Glycerin oder 1,3-Propandiol - durch Halogen ersetzt werden. Folglich können im Fall von 1,3-Propandiol entweder 3-Chlorpropanol oder 1,3-Dichlorpropan im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, wobei die Reaktion über die Menge an zugegebenem Halogenwasserstoff gesteuert wird. Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren sämtliche OH-Gruppen eines Alkohols durch Halogen ersetzt.

30 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die ionische Flüssigkeit vorgelegt, dann wird eine Temperatur eingestellt, die über dem Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit liegt. Anschließend kann Halogenwasserstoff eingeleitet werden, bis eine Sättigung der ionischen Flüssigkeit erreicht ist. Daraufhin wird der Alkohol zugegeben und im Anschluss an die Alkoholzugabe (wiederum) Halogenwasserstoff eingeleitet.

35 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass für jedes Mol an umzusetzender OH-Gruppe des Alkohols die Reaktion in Gegenwart der 0,3 bis 3-fach, mehr bevorzugt 1 bis 3-fach, besonders bevorzugt 1 bis 2-fach, molaren Menge an ionischer Flüssigkeit durchgeführt wird. Gegebenenfalls kann die Reaktion auch bei einem größeren molaren Überschuss an ionischer Flüssigkeit durchgeführt werden, wobei aber aufgrund der Volumenzunahme eine Verringerung der Raum/Zeit-Ausbeute

zu beobachten ist. Ebenso ist auch ein Unterschreiten der 0,3-fach molaren Mengen an ionischer Flüssigkeit denkbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen größer als 100 °C durchgeführt. Vorzugsweise wird die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 110 °C und 150 °C durchgeführt, mehr bevorzugt sind 120 °C bis 145 °C, besonders bevorzugt sind 125 °C bis 140 °C.

Je geringer der Wassergehalt zu Beginn der Halogenierungsreaktion ist, umso schneller erfolgt die Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoffen. Demzufolge darf im erfindungsgemäßen Verfahren zumindest zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns der Wassergehalt maximal 25 Mol% bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit betragen. Bevorzugt ist hierbei ein maximaler Wassergehalt von 20 Mol%, mehr bevorzugt maximal 10 Mol%, noch mehr bevorzugt maximal 5 Mol%, besonders bevorzugt ist, dass zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns die Reaktion wasserfrei oder weitgehend wasserfrei ist. Unter weitgehender Wasserfreiheit werden nachfolgend Verunreinigungen an Wasser im ppm-Bereich betrachtet.

In einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren derart durchgeführt, dass über die gesamte Reaktionszeit der Wassergehalt bei maximal 25 Mol% bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit beträgt, bevorzugt ist ein maximaler Wassergehalt von 20 Mol%, mehr bevorzugt maximal 10 Mol%, besonders bevorzugt maximal 5 Mol%. Diese Begrenzung des maximalen Wassergehalts über den gesamten Reaktionszeitraum wird dadurch erreicht, dass das bei der Reaktion des Alkohols mit Halogenwasserstoff freiwerdende Reaktionswasser beziehungsweise das sich bereits vorher im System befindliche Wasser kontinuierlich aus dem System entfernt wird. Wasser kann beispielsweise durch Abdestillieren oder den Einsatz von Trockenmitteln oder Membranen aus dem System entfernt werden. In bevorzugter Weise erfolgt dies durch Abdestillieren des Wassers. Die kontinuierliche Entfernung des Reaktionswassers ist dahingehend von Vorteil, da die Umsetzung umso schneller abläuft, je weniger Wasser sich im System befindet und durch die Zunahme des Gehaltes an Reaktionswasser eine stetige Verlangsamung der Umsetzungsgeschwindigkeit und somit eine Abnahme der Raum/Zeit-Ausbeute zu beobachten ist. Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben werden. Unter kontinuierlicher Fahrweise versteht man, dass nicht nur das Wasser kontinuierlich entfernt wird, sondern auch die Edukte und gegebenenfalls das Produkt kontinuierlich nachgeliefert beziehungsweise entfernt werden.

Die ionischen Flüssigkeiten können im erfindungsgemäßen Verfahren entweder direkt eingesetzt werden, oder sie werden unmittelbar vor der Umsetzung des Alkohols mit

Halogenwasserstoff durch Einleiten in sowie Sättigen der entsprechenden Base hergestellt.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

5

Beispiel 1

Bei einer Temperatur von ca. 93 °C wird durch Eingasen von 51,7 g Chlorwasserstoff in 82,0 g 1-Methylimidazol das unter diesen Bedingungen flüssige Hydrochlorid hergestellt und anschließend auf 135 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird nach Zugabe von 59,0 g 1,6-Hexandiol 83,3 g Chlorwasserstoff in das Reaktionsgemisch geleitet, wobei sich ein flüssiges Zweiphasengemisch ausbildet. Der Umsatz ist vollständig. Durch Abtrennung der Oberphase wird 66,5 g (81,4%) 1,6-Dichlorhexan in einer Reinheit (GC) von 96,2% erhalten, das außerdem noch 3,2% Bis-(6-chlorhexyl)-ether enthält.

15

Durch Destillation der Unterphase werden weitere 3,3 g (4,1%) 1,6-Dichlorhexan in einer Reinheit von 98,2% erhalten.

20 Vergleichsbeispiel 1A

Bei einer Temperatur von 135 °C werden 82,0 g 1-Methylimidazol und 59,0 g 1,6-Hexandiol unter Rühren vorgelegt und anschließend 85,6 g Chlorwasserstoff eingelegt, wobei sich ein flüssiges Zweiphasengemisch ausbildet. Der Umsatz liegt bei 99,9%. Durch Abtrennung der Oberphase werden 67,3 g (74,1 %) 1,6-Dichlorhexan in einer Reinheit (GC) von 88,5% erhalten, das außerdem noch 8,2% Bis-(6-chlorhexyl)-ether enthält.

25

30 Vergleichsbeispiel 1B

Bei einer Temperatur von ca. 86 °C wird durch Eingasen von 56,7 g Chlorwasserstoff in 82,0 g 1-Methylimidazol das unter diesen Bedingungen flüssige Hydrochlorid hergestellt. Anschließend werden 59,0 g 1,6-Hexandiol zugegeben und bei 80 bis 86 °C Chlorwasserstoff (49,3 g) eingelegt. Die Analyse des einphasigen Reaktionsgemisches ergibt einen Umsatz von 49,7%. Der Gehalt an 1,6-Dichlorhexan entspricht einer Ausbeute von 8,7%.

35

Aus Beispiel 1 wird ersichtlich, dass die Umsetzung des Alkohols mit Halogenwasserstoff bei Temperaturen > 100 °C und in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit gegen-

40

20

- über dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiele 1A, 1B) Vorteile offeriert. In Vergleichsbeispiel 1A wird anstelle der ionischen Flüssigkeit die entsprechende freie Base verwendet. Die Gesamtausbeute am Reaktionsprodukt ist niedriger, es fällt eine höhere Menge an Ether als Nebenprodukt an. Gegenüber Vergleichsbeispiel 1B wird die Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt, dies wirkt sich positiv sowohl auf den Umsatz als auch auf die Ausbeute an Reaktionsprodukt (Halogenalkan) aus.

Beispiele 2-4

- In einem HWS-Rührreaktor werden 1 Mol Base beziehungsweise ionische Flüssigkeit vorgelegt. Danach wird auf 135 °C aufgeheizt. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung wird aus der Base die entsprechende ionische Flüssigkeit hergestellt. Im vorliegenden Fall wird auch in die ionische Flüssigkeit Chlorwasserstoff eingeleitet, um gegenüber der freien Base gleiche Ausgangsbedingungen zu haben, dies ist aber nicht unbedingt erforderlich. Anschließend wird mit 0,5 Mol 1,6-Hexandiol versetzt und danach Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei die Aufnahme von HCl über eine Gasbürette verfolgt wird.

20 Tabelle 1

Beispiel	Base/ionische Flüssigkeit	Wassermenge	Dauer der HCl-Aufnahme (min:sec)		
			500 ml	1000 ml	1500 ml
2	1-Methylimidazol	--	0:28	1:01	1:54
3	2-Ethylpyridin	--	0:25	0:56	1:42
4	Ethylmethylimidazolium-chlorid	--	0:19	0:40	1:06

Vergleichsbeispiele 2-5

- Die Vergleichsbeispiele werden entsprechend den erfindungsgemäßen Beispielen ausgeführt, mit dem Unterschied, dass zusätzlich zur Base beziehungsweise ionischen Flüssigkeit die in der Tabelle angegebene Wassermenge (bezogen auf die ionische Flüssigkeit) vorgelegt wird und die Lösung anschließend mit Chlorwasserstoff gesättigt wird.

Tabelle 2

Vergleichs- Beispiel	Base/ionische Flüssigkeit	Wassermenge [Mol]	Dauer der HCl-Aufnahme (min:sec)		
			500 ml	1000 ml	1500 ml
V2	1-Methylimidazol	0,5	1:07	2:13	4:13
V3	2-Ethylpyridin	1	0:35	1:29	2:55
V4A	Ethylmethylimidazolium- chlorid	0,5	1:01	1:35	2:20
V4B	Ethylmethylimidazolium- chlorid	1	1:03	2:33	4:50
V5	Tributylamin	1	0:42	1:53	4:55

- 5 Die Dauer der HCl-Aufnahme ist ein Maß für die Umsetzungsgeschwindigkeit. Aus den vorstehenden Tabellen wird ersichtlich, dass die Umsetzung nach dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren deutlich schneller erfolgt, was eine Verbesserung der Raum/Zeit-
Ausbeute zur Folge hat. Bei einer HCl-Aufnahme von ca. 1500 ml ergibt sich unter An-
nahme einer vollständigen Umsetzung an eingeleitetem HCl sowie dessen Verhalten
10 als ideales Gas eine freigesetzte Menge an Reaktionswasser von maximal 30 Mol%.
Die Versuche zeigen weiterhin, dass durch die Verwendung von ionischen Flüssigkei-
ten bei höheren Temperaturen und anfänglicher Wasserfreiheit trotz zunehmender
Menge an Reaktionswasser (bis maximal 30 Mol%) keine merkliche Verlangsamung
der Umsetzungsgeschwindigkeit zu beobachten ist.

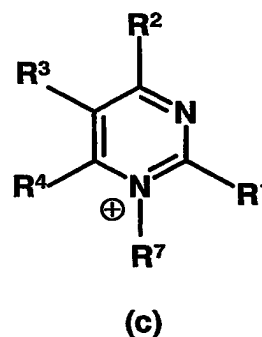
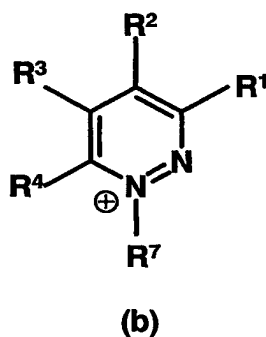
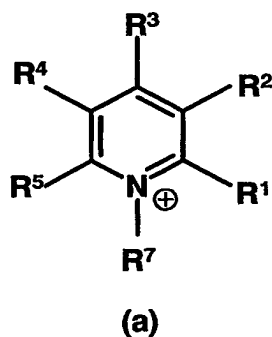
15

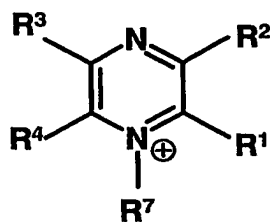
20

Patentansprüche

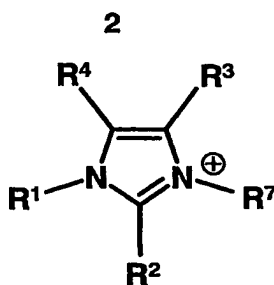
1. Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen durch Umsetzung von Alkohol mit Halogenwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion des Alkohols mit dem Halogenwasserstoff in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit bei einer Temperatur von über 100 °C durchgeführt wird und zumindest zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns der Wassergehalt maximal 25 Mol% bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 110 °C und 150 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Halogenwasserstoff HCl oder HBr verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus sec-Butanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, Isononanol, Cyclohexanol, Cyclopentanol, Glykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Trimethylolethan, 1,2-Propandiol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol, Allylalkohol, Propargylalkohol, Diethylenglykol und Triethylenglykol, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, Glykol, Allylalkohol und Propargylalkohol, verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine ionische Flüssigkeit verwendet wird, die je eines der nachfolgend aufgeführten Kationen und Anionen aufweist,

wobei das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

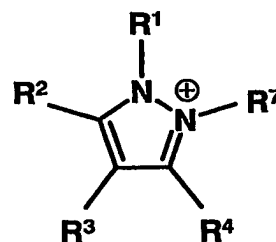




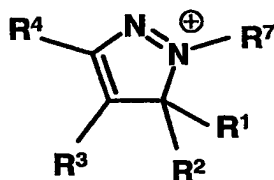
(d)



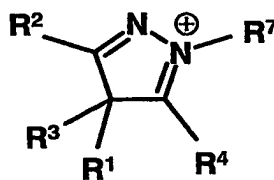
(e)



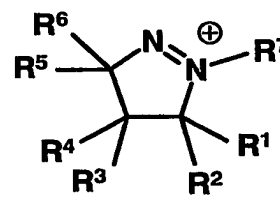
(f)



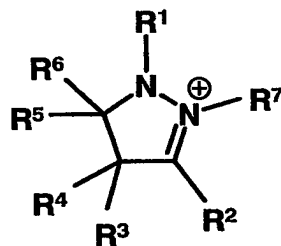
(g)



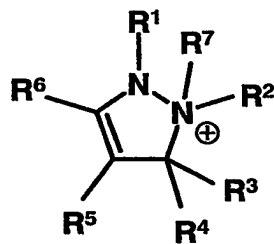
(h)



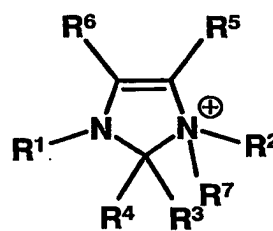
(i)



(j)

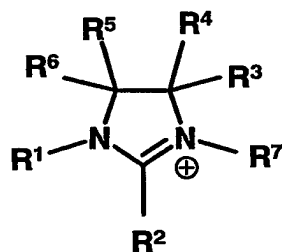


(k)

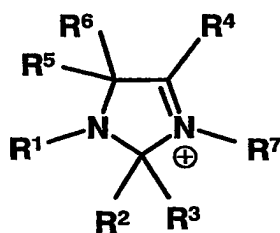


(l)

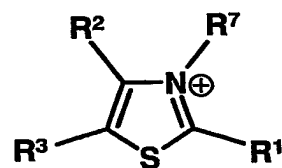
5



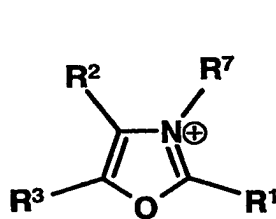
(m)



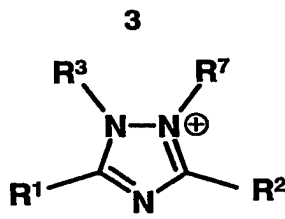
(n)



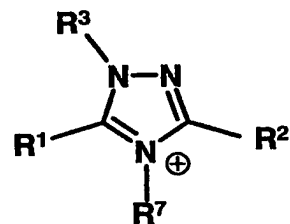
(o)



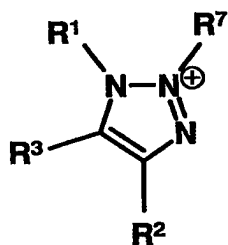
(p)



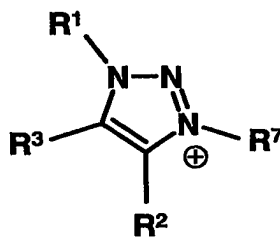
(q)



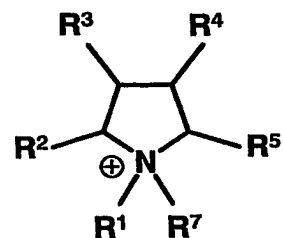
(r)



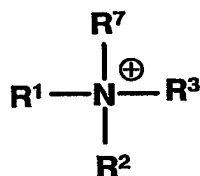
(s)



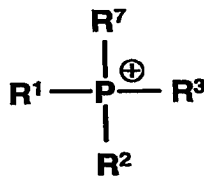
(t)



(u)



(v)



(w)

5

sowie Oligo- bzw. Polymere, die diese Strukturen enthalten,

10

worin

15

20

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, $C_1 - C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes $C_2 - C_{18}$ -Alkyl, $C_6 - C_{12}$ -Aryl, $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils unabhängig voneinander, einfach oder mehrfach durch

funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiert sein können,

5 R^7 darüber hinaus $C_1 - C_{18}$ -Alkyloyl, $C_1 - C_{18}$ - Alkyloxycarbonyl, $C_5 - C_{12}$ -Cycloalkylcarbonyl oder $C_6 - C_{12}$ -Aryloyl bedeuten kann, wobei die genannten Reste jeweils unabhängig voneinander, einfach oder mehrfach durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen und/oder Heterocyclen substituiert sein kann und

10 funktionelle Gruppen: Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Amino, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di-(C_1 - C_4 -alkyl)-amino, C_1 - C_4 -Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C_1 - C_4 -Alkyloxy bedeuten,

und das Anion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

15 Halogenide, Alkylcarboxylat, Tosylat, Sulfonat, Dialkylphosphat, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Trifluoracetat, Triflat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Sulfit, Hydrogensulfit, Chloro-aluminate, Bromoaluminate, Nitrit, Nitrat, Kupferchlorid, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Carbonat und Hydrogencarbonat.

20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine ionische Flüssigkeit verwendet wird, die je eines der nachfolgend aufgeführten Kationen und Anionen aufweist,

25

wobei das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

30 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-Propylimidazolium, 1-Butylimidazolium, 2-Ethylpyridinium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-n-Butyl-3-ethylimidazolium, 1,2-Dimethylpyridinium, 1-Methyl-2-ethylpyridinium, 1-Methyl-2-ethyl-6-methylpyridinium, N-Methylpyridinium, 1-Butyl-2-methylpyridinium, 1-Butyl-2-ethylpyridinium, 1-Butyl-2-ethyl-6-methylpyridinium, N-Butylpyridinium, 1-Butyl-4-methylpyridinium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-n-Butyl-3-methylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium, 3,4-Dimethylimidazolium, 2-Ethyl-3,4-dimethylimidazolium, 3-Methyl-2-ethylimidazolium, 3-Butyl-1-methylimidazolium, 3-Butyl-1-ethylimidazolium, 3-Butyl-1,2-dimethylimidazolium, 1,3-Di-n-Butylimidazolium, 3-Butyl-1,4,5-trimethylimidazolium, 3-Butyl-1,4-dimethylimidazolium, 3-Butyl-2-methylimidazolium, 1,3-Dibutyl-2-methylimidazolium, 3-Butyl-4-

40

5

methylimidazolium, 3-Butyl-2-ethyl-4-methylimidazolium 3-Butyl-2-ethylimidazolium, 1-Methyl-3-octylimidazolium und 1-Decyl-3-methylimidazolium,

und das Anion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

Halogenide, Acetat, Methansulfonat, Tosylat, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Dialkylphosphat und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine ionische Flüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
- | | | |
|--------------------------------------|--|----------------------------------|
| Methylimidazoliumchlorid, | 1-Methylimidazoliumbromid, | 1- |
| Methylimidazoliumfluorid, | 1-Methylimidazoliumiodid, | 1- |
| Methylimidazoliumhydrogensulfat, | 1-Methylimidazoliumsulfat, | 1- |
| Methylimidazoliummethansulfonat, | 1-Methylimidazoliumtosylat, | 1- |
| Methylimidazoliumdiethylphosphat, | 1-Ethylimidazoliumchlorid, | 1- |
| Ethylimidazoliumbromid, | 1-Ethylimidazoliumfluorid, | 1-Ethylimidazoliumiodid, |
| Ethylimidazoliumhydrogensulfat, | 1-Ethylimidazoliumsulfat, | 1- |
| Ethylimidazoliummethansulfat, | 1-Ethylimidazoliumtosylat, | 1- |
| Ethylimidazoliumdiethylphosphat, | 1-Propylimidazoliumchlorid, | 1- |
| Propylimidazoliumbromid, | 1-Propylimidazoliumfluorid, | 1-Propylimidazoliumiodid, |
| 1-Propylimidazoliumhydrogensulfat, | 1-Propylimidazoliumsulfat, | 1- |
| Propylimidazoliummethansulfat, | 1-Propylimidazoliumtosylat, | 1- |
| Propylimidazoliumdiethylphosphat, | 1-Butylimidazoliumchlorid, | 1- |
| Butylimidazoliumbromid, | 1-Butylimidazoliumfluorid, | 1-Butylimidazoliumiodid, |
| Butylimidazoliumhydrogensulfat, | 1-Butylimidazoliumsulfat, | 1- |
| Butylimidazoliummethansulfonat, | 1-Butylimidazoliumtosylat, | 1- |
| Butylimidazoliumdiethylphosphat, | 2-Ethylpyridiniumchlorid, | 2- |
| Ethylpyridiniumbromid, | 2-Ethylpyridiniumiodid, | 2-Ethylpyridiniumhydrogensulfat, |
| 2-Ethyl-pyridiniumsulfat, | 2-Ethylpyridiniummethansulfonat, | 2- |
| Ethylpyridiniumtosylat, | 2-Ethylpyridiniumdiethylphosphat, | 1-Ethyl-3- |
| methylimidazoliumchlorid, | 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid, | 1-Ethyl-3- |
| methylimidazoliumfluorid, | 1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid, | 1-Ethyl-3- |
| methylimidazoliumhydrogensulfat, | 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsulfat, | 1-Ethyl-3- |
| methylimidazoliummethansulfonat, | 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat, | 1-Ethyl-3- |
| methylimidazoliumdiethylphosphat, | 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid, | 1-n- |
| Butyl-3-methylimidazoliumbromid, | 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumfluorid, | 1-n- |
| Butyl-3-methylimidazoliumiodid, | 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat, | |
| 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumsulfat, | 1-n-Butyl-3- | |

6

5 methylimidazoliummethansulfonat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumtosylat, 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumdiethylphosphat, 1-n-Butyl-3-ethyl-imidazoliumchlorid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumbromid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumfluorid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumiodid, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumhydrogensulfat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumsulfat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliummethansulfonat, 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumtosylat und 1-n-Butyl-3-ethylimidazoliumdiethylphosphat,

10 insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: 1-Methylimidazoliumchlorid, 1-Methylimidazoliumbromid, 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat, 2-Ethylpyridiniumchlorid, 2-Ethylpyridiniumbromid, 2-Ethylpyridiniumhydrogensulfat, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat,

15 verwendet wird.

20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine ionische Flüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Di-n-butyl-n-pentylammoniumchlorid, Di-n-butyl-n-pentylammoniumbromid, Di-n-butyl-n-pentylammoniumfluorid, Di-n-butyl-n-pentylammoniumiodid, Di-n-butyl-n-pentylammoniumhydrogensulfat, Di-n-butyl-n-pentylammoniumsulfat, Di-n-butyl-n-pentylammoniummethansulfonat, Di-n-butyl-n-pentylammoniumtosylat und Di-n-butyl-n-pentylammoniumdiethylphosphat verwendet wird.

30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit einen Schmelzpunkt von unter 150 °C, insbesondere unter 100 °C, aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass für jedes Mol an umzusetzender OH-Gruppe des Alkohols die Reaktion in Gegenwart der 1- bis 3-fachen molaren Menge an ionischer Flüssigkeit durchgeführt wird.

35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns die Reaktion wasserfrei oder weitgehend wasserfrei durchgeführt wird.

7

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Reaktion freiwerdende Wasser kontinuierlich entfernt, insbesondere abdestilliert wird.

5 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt bei der Reaktion des Alkohols mit dem Halogenwasserstoff über die gesamte Reaktionszeit maximal 25 Mol%, bevorzugt maximal 20 Mol%, mehr bevorzugt maximal 10 Mol%, besonders bevorzugt maximal 5 Mol%, bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit beträgt.

10

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Umsetzung von Alkoholen, die mehr als eine OH-Gruppe pro Molekül aufweisen, sämtliche OH-Gruppen durch Halogen ersetzt werden.

15

Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen aus Alkoholen

Zusammenfassung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halogenalkanen durch Umsetzung von Alkoholen mit Halogenwasserstoff in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit. Die Reaktion des Alkohols mit Halogenwasserstoff wird bei einer Temperatur von über 100 °C durchgeführt und zumindest zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns beträgt der

10

Wassergehalt maximal 25 Mol% bezogen auf die Menge an ionischer Flüssigkeit.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/009974

International filing date: 07 September 2004 (07.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 41 308.1
Filing date: 08 September 2003 (08.09.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse